

ẢNH HƯỞNG CỦA ĐIỀU KIỆN CHẾ TẠO ĐẾN QUÁ TRÌNH MỌC MÀM VÀ PHÁT TRIỂN CỦA NANO TINH THỂ CdSe TRONG HỆ PHẢN ỨNG OCTADECENE – AXIT OLEIC

Nguyễn Thị Luyện, Nguyễn Xuân Ca
Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Các nano tinh thể CdSe được nghiên cứu chế tạo trong hệ phản ứng đơn giản nhất octadecene – axit oleic, trong hệ phản ứng này axit oleic là ligand duy nhất liên kết với tiền chất ban đầu Cd^{2+} . Ảnh hưởng của các thông số công nghệ như: nhiệt độ phản ứng, nồng độ axit oleic, thời gian phản ứng đến đặc trưng hình thái, cấu trúc tinh thể, phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang, phổ tán xạ Raman đã được khảo sát. Trong hệ phản ứng này, ligand axit oleic đóng vai trò quyết định hình thành pha cấu trúc Zinblend của nano tinh thể CdSe. Kết quả nghiên cứu này hoàn toàn khác so với công bố trước đó cho rằng ligand axit oleic đóng vai trò hình thành pha cấu trúc Wurtzite của nano tinh thể CdSe. Các kết quả nghiên cứu là cơ sở để tạo cảm biến sinh học nhằm phát hiện nhanh vi khuẩn gây bệnh.

Từ khóa: Nano tinh thể CdSe, octadecene, axit oleic, cấu trúc tinh thể, cảm biến sinh học

MỞ ĐẦU

Nano tinh thể (NC) bán dẫn CdSe được nghiên cứu rộng rãi nhất, huỳnh quang của NC CdSe có thể bao phủ toàn bộ vùng khả kiến bằng sự thay đổi kích thước của chúng. Do đó, NC CdSe có tiềm năng ứng dụng to lớn trong rất nhiều lĩnh vực, đặc biệt là trong các ứng dụng chiếu sáng và đánh dấu sinh học [1]. Các chấm lượng tử (QD) CdSe lần đầu tiên được thực hiện bởi Murray và các cộng sự [2], chế tạo bằng phương pháp hóa ướt sử dụng kỹ thuật bơm nóng tại nhiệt độ 300 °C, với tiền chất ban đầu của Cd^{2+} là hợp chất cơ kim $Cd(CH_3)_2$. Công nghệ chế tạo QD CdSe từ hợp chất cơ kim ban đầu là $Cd(CH_3)_2$ cho phép tạo ra các hạt có kích thước từ 1,2 đến 11,5 nm, có độ đồng nhất cao, hiệu suất lượng tử huỳnh quang (PL QY) đạt được khoảng 9,6 %. Tuy nhiên, $Cd(CH_3)_2$ là rất độc, có giá thành cao, không bền tại nhiệt độ phòng, dễ cháy nổ tại nhiệt độ cao. Vì vậy, không thể tạo ra một số lượng lớn QD CdSe từ hợp chất cơ kim ban đầu là $Cd(CH_3)_2$. Để khắc phục hạn chế trên, Peng và các cộng sự [3] đã chế tạo QD CdSe bằng cách sử dụng nguồn nguyên liệu ban đầu cho Cd^{2+} là hợp

chất vô cơ CdO. QD CdSe chế tạo theo phương pháp này nhận được kích thước từ 1.5 đến 25 nm, có phân bố kích thước hẹp, PL QY từ 20 – 30 %. Tuy nhiên, hệ phản ứng chế tạo QD CdSe theo phương pháp này được thực hiện trong dung môi liên kết trioctylphosphine oxide (TOPO), sử dụng các ligand là axit phosphonic như hexylphosphonicacid (HPA), tetradecylphosphonicacid (TDPA), tại nhiệt độ phản ứng cao (300 °C) CdO phản ứng với các axit này trong dung môi TOPO sẽ tạo thành các phức chất tương tự như hợp chất cơ kim. Gần đây, một xu hướng mới trong việc chế tạo các QD CdSe đã được thay thế dung môi liên kết TOPO bằng việc sử dụng dung môi không liên kết octadecene (ODE). ODE không chỉ tương thích với sự tổng hợp các QD mà còn cung cấp sự điều khiển hoạt tính phản ứng của monomer bởi sự thay đổi đơn giản của nồng độ ligand. Sự điều khiển hoạt tính hóa học của monomer cung cấp sự cân bằng cần thiết giữa hai quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể, sự cân bằng này là chìa khóa để điều khiển kích thước và sự phân bố kích thước của các NC. Phương pháp chế tạo các QD CdSe trong ODE đầu tiên được thực hiện bởi Bullen và cộng sự [4] trong hệ ODE-

* Email: luyennnt@tnus.edu.vn

OA-TOP, trong đó axit oleic (OA) là ligand của tiền chất Cd^{2+} , trioctylphosphine (TOP) là ligand của tiền chất Se^{2-} . Mặc dù chế tạo các QD CdSe trong dung môi không liên kết ODE có nhiều ưu điểm hơn so với dung môi liên kết TOPO, tuy nhiên nó vẫn còn có hạn chế đó là cần sử dụng ligand TOP cho tiền chất Se^{2-} , với TOP là ligand độc hại, có giá thành cao.

Trong bài báo này, chúng tôi chế tạo các NC CdSe trong hệ phản ứng ODE-OA, tức là không sử dụng ligand TOP cho tiền chất Se^{2-} . Đây là một phương pháp chế tạo NC CdSe có giá thành thấp, ít độc hại và có chất lượng tinh thể tốt. Các thông số công nghệ như nhiệt độ phản ứng, nồng độ OA, thời gian phản ứng ảnh hưởng đến hình thái, cấu trúc tinh thể, tính chất quang và dao động được khảo sát. Trong hệ phản ứng này, chúng tôi cho rằng ligand OA đóng vai trò quyết định đến sự hình thành pha cấu trúc Zincblend (ZB) của NC CdSe.

THỰC NGHIỆM

Nguyên liệu: Cadmium oxit (CdO , 99,99%), bột selen (Se , 99,999%). Dung môi phản ứng: octadecene (ODE, 90%). Ligand gồm: axit oleic (OA, 90%) được mua từ hãng Aldrich. Dung môi isopropanol và toluene dùng để làm sạch và phân tán NC được mua từ Trung quốc. Môi trường phản ứng là khí N_2 sạch (99,999%).

Chế tạo các NC CdSe: được thực hiện bằng cách bơm nhanh dung dịch tiền chất Se-ODE vào dung dịch tiền chất Cd^{2+} . Các NC CdSe được khảo sát theo nhiệt độ là 160, 200 °C,

240 °C, 280 °C và 310 °C; [OA] là 0,05 M, 0,2 M và 0,4 M; thời gian phản ứng từ 0,5 phút đến 60 phút; các thông số công nghệ khác giữ không đổi.

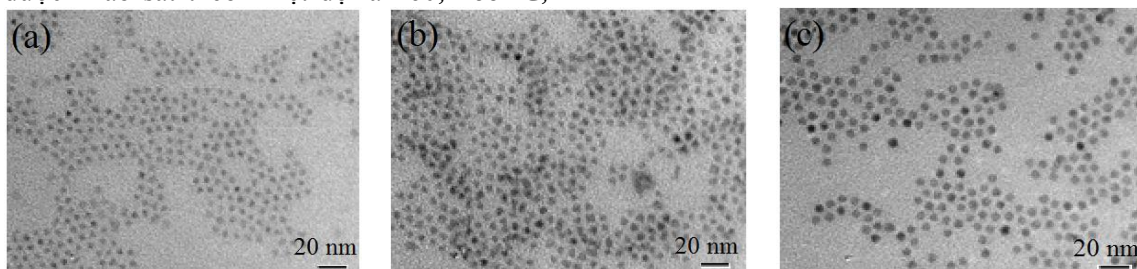
Khảo sát các đặc trưng của mẫu

Các mẫu được làm sạch bằng cách ly tâm trong iso-propanol và phân tán trong toluene để khảo sát các đặc trưng quang phổ của mẫu. Phổ hấp thụ được thực hiện trên máy quang phổ UV-VIS 570 (Varian), phổ huỳnh quang được thực hiện trên máy quang phổ LABRAM – 1B (Horriba, Jobin Yvon) sử dụng bước sóng kích thích 488 nm của laser Ar. Ảnh TEM của các NC CdSe được chụp lại trên kính hiển vi điện tử truyền qua Joel - JEM 1010 hoạt động tại điện thế 80 kV. Để khảo sát cấu trúc tinh thể, các mẫu được ly tâm làm sạch ít nhất 3 lần, sau đó nhỏ trên lam kính dạng bột. Giảm đồ nhiễu xạ tia X nhận được trên máy đo nhiễu xạ tia X (Siemen D5005) sử dụng nguồn bức xạ Cu K α với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

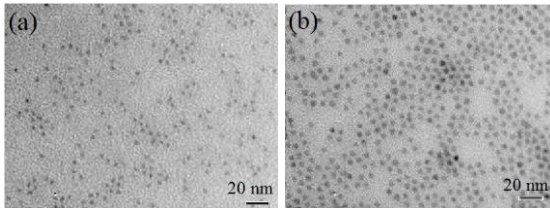
Hình dạng của nano tinh thể

Trên Hình 1 là ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau: 200 °C, 280 °C và 310 °C khi cố định [OA] = 0,05 M, thời gian phản ứng 30 phút. Kết quả cho thấy, các NC CdSe nhận được đều có dạng hình cầu, phân tán đồng đều. Kích thước của chúng khoảng 5, 6 và 7 nm tương ứng tại các nhiệt độ phản ứng 200 °C, 280 °C và 310 °C.



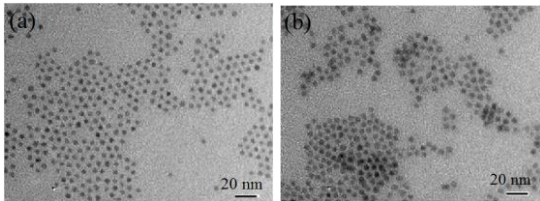
Hình 1. Ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau: (a) 200 °C; (b) 280 °C và (c) 310 °C; cố định [OA] = 0,05 M, thời gian phản ứng 30 phút.

Hình 2 (a,b) tương ứng trình bày ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo tại các thời gian phản ứng khác nhau: 0,5 phút và 60 phút khi cố định nhiệt độ phản ứng 280 °C, [OA] = 0,05 M. Kết quả cho thấy các NC CdSe nhận được có dạng cầu, phân tán đồng đều, kích thước khoảng 3 và 6 nm tương ứng với Hình 2 (a,b).

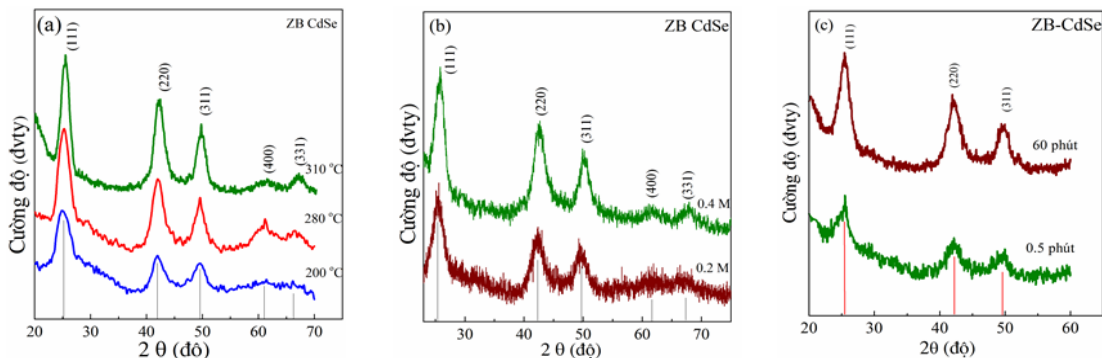


Hình 2. Ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo tại các thời gian phản ứng khác nhau: (a) 0,5 phút; (b) 60 phút khi cố định tại nhiệt độ phản ứng 280 °C và [OA] = 0,05 M

Hình 3 (a,b) tương ứng trình bày ảnh TEM của NC CdSe được chế tạo với [OA] khác nhau là 0,2 M và 0,4 M khi cố định nhiệt độ phản ứng 280 °C, thời gian phản ứng 30 phút. Kết quả chỉ ra rằng, các NC CdSe nhận được có dạng hình cầu, phân tán đồng đều, kích thước khoảng 5 và 6 nm tương ứng với Hình 3 (a,b).



Hình 3. Ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo với [OA] khác nhau: (a) 0,2 M và (b) 0,4 M khi cố định nhiệt độ phản ứng 280 °C, thời gian phản ứng 30 phút



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các QD CdSe được chế tạo tại: (a) nhiệt độ phản ứng khác nhau; (b) nồng độ OA khác nhau; (c) thời gian phản ứng khác nhau.

Từ các kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng và [OA] đến hình thái của NC CdSe trong hệ phản ứng ODE-OA cho thấy các NC CdSe nhận được đều có dạng hình cầu (chấm lượng tử - QD), đường kính của các QD CdSe thay đổi phụ thuộc vào điều kiện công nghệ chế tạo.

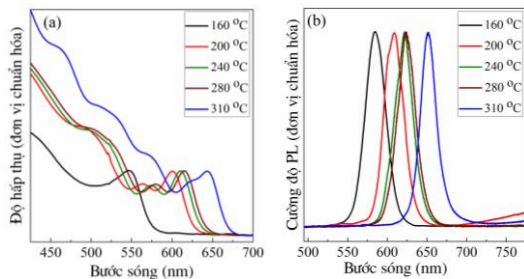
Khảo sát cấu trúc tinh thể

Trên Hình 4 (a,b,c) tương ứng trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các QD CdSe được chế tạo tại các nhiệt độ phản ứng, nồng độ OA và thời gian phản ứng khác nhau. Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy các QD CdSe nhận được thể hiện hoàn toàn cấu trúc ZB. Cấu trúc ZB của QD CdSe được khẳng định bằng sự xuất hiện đỉnh nhiễu xạ tại 25,3; 42,1; 49,5; 61 và 66,7° tương ứng với chỉ số Miller (111), (220), (311), (400) và (331).

Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của điều kiện công nghệ: nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng và nồng độ OA đến đặc trưng hình dạng và cấu trúc tinh thể của NC CdSe trong hệ phản ứng ODE-OA, chúng tôi nhận được các NC CdSe có hình dạng cầu và cấu trúc tinh thể ZB. Dựa trên các kết quả nghiên cứu trước đây [5–9] về ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng, kích thước, vai trò của ligand đến cấu trúc tinh thể, chúng tôi cho rằng trong hệ phản ứng ODE-OA, ligand OA đóng vai trò quan trọng quyết định đến sự ổn định pha cấu trúc ZB của NC CdSe. Kết quả khảo sát này khác với kết quả nghiên cứu trước đây [9] cho rằng ligand OA đóng vai trò ổn định pha cấu trúc WZ.

Khảo sát tính chất quang

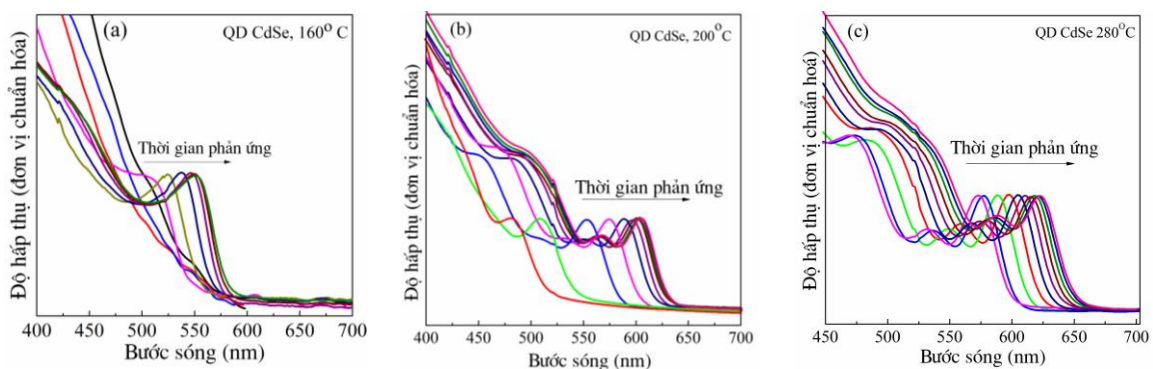
Trên Hình 5 (a,b) tương ứng là phổ hấp thụ và phổ PL của các QD CdSe được chế tạo tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau: 160, 200, 240, 280 và 310 °C, tất cả các mẫu được chế tạo cùng thời gian phản ứng 30 phút, $[OA] = 0,05$ M. Độ hấp thụ của đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất và cường độ phát xạ exciton được chuẩn hóa. Có nhận xét rằng, khi nhiệt độ phản ứng tăng vị trí đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất và đỉnh phát xạ dịch về phía đỏ, điều đó chứng tỏ nhiệt độ phản ứng cao, số mầm được tạo ra nhiều hơn dẫn đến quá trình phát triển kích thước hạt nhanh hơn.



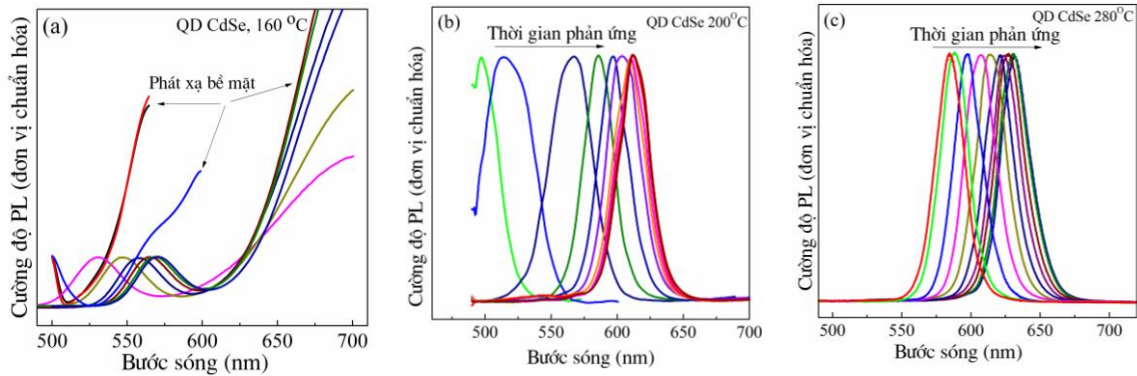
Hình 5. (a) Phổ hấp thụ và (b) phổ PL của các NC CdSe được chế tạo tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau: 160, 200, 240, 280 và 310 °C khi có định thời gian phản ứng 30 phút, $[OA] = 0,05$ M.

Để khảo sát quá trình phát triển của QD CdSe theo thời gian phản ứng, chúng tôi đã thực hiện các phép đo phổ hấp thụ và phổ PL của 3 hệ mẫu được chế tạo tại nhiệt độ phản ứng khác nhau: 160 °C, 200 °C và 300 °C. Các

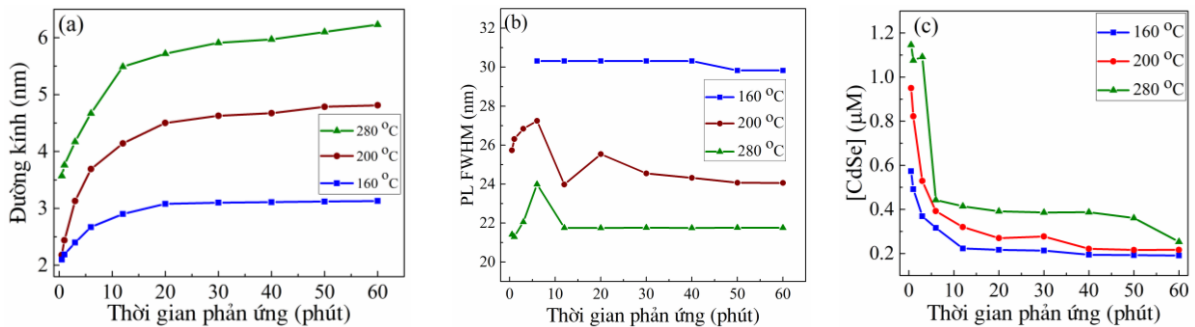
mẫu QD CdSe được lấy ra tại các thời gian: 0,5 phút; 1 phút; 3 phút; 6 phút; 12 phút; 20 phút; 30 phút; 40 phút; 50 phút và 60 phút. Kết quả khảo sát sự thay đổi của phổ hấp thụ và phổ PL theo thời gian phản ứng của 3 hệ mẫu QD CdSe tại các thời gian phản ứng khác nhau được trình bày tương ứng trên Hình 6 và Hình 7. Độ hấp thụ và cường độ PL được chuẩn hóa. Năng lượng của đỉnh phổ hấp thụ exciton thứ nhất (đỉnh $1S_{3/2}(h)$ - $1S(e)$) được xem gần đúng là năng lượng vùng cấm. Có nhận xét chung rằng, sự dịch xanh của vị trí đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất so với vị trí đỉnh phát xạ của tinh thể CdSe khối (~ 710 nm) phản ánh hiệu ứng giam giữ lượng tử của các hạt tải. Sự dịch dần vị trí đỉnh phổ hấp thụ và phổ PL của 3 hệ mẫu QD CdSe về phía bước sóng dài theo thời gian phản ứng là do sự giảm của hiệu ứng giam giữ lượng tử khi kích thước của QD tăng. So sánh sự thay đổi đặc trưng quang phổ hấp thụ và PL của QD CdSe được chế tạo tại nhiệt độ phản ứng khác nhau có thể thấy rằng, tại nhiệt độ phản ứng thấp (160°C), các đặc trưng phổ hấp thụ với thời gian phản ứng ngắn là không rõ ràng. Đồng thời, phổ PL cũng tại nhiệt độ này (160 °C) cho thấy các đặc trưng phát xạ bề mặt. Điều đó phản ánh, chế tạo QD CdSe trong hệ ODE-OA tại nhiệt độ phản ứng thấp, chất lượng tinh thể đạt được chưa tốt.



Hình 6. Phổ hấp thụ của các QD CdSe được chế tạo tại các thời gian phản ứng từ 0,5 phút đến 60 phút với các nhiệt độ phản ứng khác nhau: (a) 160 °C, (b) 200 °C, (c) 280 °C.



Hình 7. Phổ PL của các QD CdSe được chế tạo tại các thời gian phản ứng từ 0,5 phút đến 60 phút với các nhiệt độ phản ứng khác nhau: (a) 160 °C, (b) 200 °C, (c) 280 °C.



Hình 8. (a) Sự thay đổi của đường kính trung bình, (b) PL FWHM và (c) nồng độ của QD CdSe theo thời gian phản ứng của 3 hệ mẫu QD được chế tạo tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau

Trên Hình 8 (a,b,c) tương ứng trình bày sự thay đổi của đường kính trung bình, PL FWHM và nồng độ của QD CdSe theo thời gian phản ứng của 3 hệ mẫu QD được chế tạo tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau. Các giá trị của PL FWHM được xác định từ việc làm khớp phổ PL theo hàm hỗn hợp Gauss – Lorentz. Có nhận xét chung là tại những phút đầu tiên của phản ứng (từ 0,5 phút đến 12 phút), tốc độ phát triển kích thước hạt xảy ra nhanh hơn, đồng thời PL FWHM có xu hướng tăng sau đó giảm thể hiện sự phân kỳ phân bố kích thước. Sự mở rộng của phân bố kích thước trong phút đầu tiên của phản ứng có thể do giai đoạn tạo mầm kéo dài hơn vì sự giảm nhiệt độ khi bơm các dung dịch tiền chất Se-ODE. Trong giai đoạn tiếp theo, từ 20 phút đến 60 phút kích thước hạt có xu hướng phát triển chậm hơn và PL FWHM có xu hướng thay đổi chậm, thể hiện sự hội tụ của phân bố kích thước.

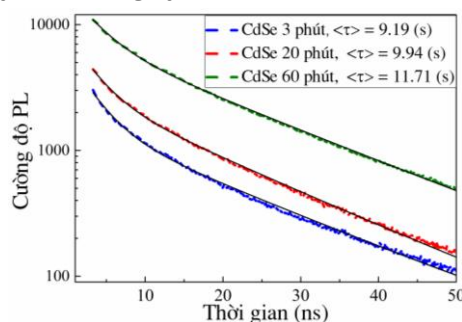
Mặt khác, nghiên cứu về sự phát triển kích thước theo nhiệt độ cho thấy rằng, ở nhiệt độ

phản ứng cao hơn kích thước của QD CdSe lớn hơn và phát triển nhanh hơn (Hình 8(a)). Điều này có thể lý giải rằng, tại nhiệt độ phản ứng cao, sự tạo mầm xảy ra nhanh hơn và số mầm tạo ra nhiều hơn. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với kết quả nghiên cứu trước đó [10]. Kết quả khảo sát sự thay đổi PL FWHM theo nhiệt độ (Hình 8(b)) cho thấy rằng tại nhiệt độ phản ứng cao hơn điểm hội tụ PL FWHM đạt giá trị nhỏ nhất, sự phân kỳ kích thước xảy ra rõ ràng hơn trong trường hợp nhiệt độ thấp hơn.

Trên Hình 8(c) trình bày sự biến thiên của nồng độ QD CdSe theo thời gian phản ứng của các hệ mẫu được chế tạo tại nhiệt độ phản ứng khác nhau. Kết quả cho thấy nhiệt độ phản ứng cao hơn, nồng độ hạt được tạo ra nhiều hơn. Trong giai đoạn đầu tiên của phản ứng (0,5 phút đến 6 phút), nồng độ hạt giảm mạnh, thể hiện giai đoạn tạo mầm, sau đó nồng độ hạt gần như không đổi trong giai đoạn tiếp theo.

Sự giảm khá nhanh của nồng độ NC trong giai đoạn đầu có thể được lý giải là do sự phát triển rất nhanh của kích thước hạt trong những phút đầu tiên không chỉ do cơ chế mọc khuếch tán mà còn do bởi sự kết tụ của các hạt nhỏ trong dung dịch (cơ chế phát triển theo mô hình La Mer) [11].

Hình 9 trình bày phổ PL phân giải theo thời gian của 3 mẫu QD CdSe được chế tạo tại các thời gian phản ứng khác nhau: 3 phút, 20 phút và 60 phút. Các mẫu được chế tạo tại nhiệt độ 280 °C, [OA] = 0,05 M. Các đường liền nét màu đen là các đường làm khớp sử dụng tổng của hai hàm phân giải e mũ. Dựa vào kết quả làm khớp trên mô hình 2 hàm e mũ, chúng tôi đã tính được thời gian sống trung bình của QD CdSe tại thời gian phản ứng 3 phút, 20 phút và 60 phút tương ứng là 9,19 giây; 9,94 giây và 11,71 giây.



Hình 9. Phổ PL phân giải thời gian của 3 mẫu QD CdSe, [OA] = 0,05 M với các thời gian phản ứng: 3 phút, 20 phút và 60 phút

KẾT LUẬN

Các NC CdSe được chế tạo trong hệ phản ứng đơn giản nhất ODE-OA bằng phương pháp hóa học sử dụng kỹ thuật bơm nóng. Ảnh hưởng của điều kiện công nghệ như nhiệt độ phản ứng, nồng độ OA, thời gian phản ứng cho thấy rằng trong hệ phản ứng này các NC CdSe nhận được có dạng cầu, ligand OA đóng vai trò quyết định đến sự hình thành pha

cấu trúc ZB, nhiệt độ phản ứng cao quá trình phát triển kích thước hạt xảy ra nhanh hơn. Đặc biệt, bằng cách lựa chọn hệ phản ứng đơn giản ODE-OA cho phép chế tạo được các QD CdSe có chất lượng tinh thể tốt, có giá thành thấp và ít độc hại. Đây cũng là cơ sở nghiên cứu cho định hướng ứng dụng tiếp theo vào chế tạo cảm biến sinh học để phát hiện nhanh vi khuẩn gây bệnh.

LỜI CẢM ƠN. Công trình được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí của Đề tài cấp cơ sở mã số CS2018-TN06-01.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K. Surana, P.K. Singh, H.W. Rhee, B. Bhattacharya, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 4188–4193. doi:10.1016/j.jiec.2014.01.019.
2. C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 8706–8715. doi:10.1021/ja00072a025.
3. Z.A. Peng, X. Peng, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 183–184. doi:10.1021/ja003633m.
4. C. Bullen, P. Mulvaney, Nano Lett. 4 (2004) 2303–2307. doi:10.1021/nl0496724.
5. B. Xing, W. Li, H. Dou, P. Zhang, K. Sun, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 14318–14323. doi:10.1021/jp8045577.
6. K.P. Rice, A.E. Saunders, M.P. Stoykovich, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 6669–6676. doi:10.1021/ja402240m.
7. L. Liu, Q. Peng, Y. Li, Inorg. Chem. 47 (2008) 5022–5028. doi:10.1021/ic800368u.
8. J. Jasieniak, C. Bullen, J. Van Embden, P. Mulvaney, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 20665–20668. doi:10.1021/jp054289o.
9. A. Nag, A. Hazarika, K. V. Shanavas, S.M. Sharma, I. Dasgupta, D.D. Sarma, Surface Energy, (2011) 706–712.
10. J. Wang, H. Zhao, Y. Zhu, Y. Song, J. Phys. Chem. C. 121 (2017) 3567–3572. doi:10.1021/acs.jpcc.6b10901.
11. V. LaMer, R. Dinegar, J. Am. Chem. 72 (1950) 4847–4854. doi:10.1021/ja01167a001.

ABSTRACT

EFFECT OF REACTION CONDITIONS

ON THE NUCLEATION AND GROWTH OF CdSe NANOCRYSTALS
IN OCTADECENE-OLEIC ACID REACTION SYSTEM

Nguyễn Thị Luyên*, Nguyễn Xuân Ca

University of Sciences - TNU

CdSe nanocrystals are synthesized in the simplest octadecene-oleic acid reaction system. In this reaction system, oleic acid is the only ligand bound to the Cd^{2+} precursor. The effects of parameters such as reaction temperature, oleic acid concentration, reaction time on morphology, crystal structure, absorption spectra, fluorescence spectra, Raman scattering spectra were investigated. Oleic acid ligand plays a role in the Zintl structure of CdSe nanocrystals. This result is different from previous study that the oleic acid ligand plays a role in the formation of the Wurtzite structure of CdSe nanocrystals. The results are based on biosensors for pathogenic bacteria detection.

Keywords: CdSe nanocrystals, octadecene, oleic acid, crystalline structure, biosensor

Ngày nhận bài: 14/11/2018; Ngày hoàn thiện: 22/11/2018; Ngày duyệt đăng: 15/12/2018

* Email: luyennt@tnus.edu.vn